

Polymermassen auf Basis alkoxysilanterminierter Polymere mit  
regulierbarer Härtungsgeschwindigkeit

Die Erfindung betrifft alkoxysilanterminierte Polymere  
5 enthaltende Polymermassen, die lange Hautbildungszeiten  
aufweisen und durch Zusatz eines Katalysators aktiviert werden  
können.

Polymersysteme, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen,  
10 sind seit langem bekannt. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit  
sind diese alkoxysilantermierten Polymere bereits bei Raumtem-  
peratur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen mit-  
einander zu kondensieren. Je nach Gehalt an Alkoxysilangruppen  
und deren Aufbau bilden sich dabei hauptsächlich langkettige  
15 Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale  
Netzwerke (Elastomere) oder aber hochvernetzte Systeme  
(Duroplaste).

Dabei kann es sich sowohl um alkoxysilanterminierte Polymere  
20 mit organischem Rückgrat handeln, z.B. um Polyurethane,  
Polyester, Polyether etc., beschrieben u.a. in EP-A-269 819,  
EP-A-931 800, WO 00/37533, US-A-3,971,751 und DE-A-198 49 817,  
als auch um Copolymere, deren Rückgrat neben organischen  
Bestandteilen auch Organosiloxane enthält, beschrieben u.a. in  
25 WO 96/34030.

Entsprechend der zahllosen Möglichkeiten zur Gestaltung von  
derartigen silanterminierten Polymersystemen lassen sich sowohl  
die Eigenschaften der unvernetzten Polymere bzw. der  
30 polymerhaltigen Mischungen (Viskosität, Schmelzpunkt,  
Löslichkeiten etc.) als auch die Eigenschaften der fertig  
vernetzten Massen (Härte, Elastizität, Zugfestigkeit,  
Reißdehnung, Hitzebeständigkeit etc.) nahezu beliebig  
einstellen. Entsprechend vielfältig sind daher auch die  
35 Einsatzmöglichkeiten von derartigen silanterminierten  
Polymersystemen. So lassen sie sich beispielsweise zur  
Herstellung von Elastomeren, Dichtstoffen, Klebstoffen,

elastischen Klebesystemen, harten und weichen Schäumen, den unterschiedlichsten Beschichtungssystemen und im medizinischen Bereich, z.B. für Abformmassen im Dentalbereich verwenden. Diese Produkte lassen sich in jeder Form applizieren, wie z.B. streichen, sprühen, gießen, pressen etc..

Nachteilig an den meisten beschriebenen alkoxysilanterminierten Polymersystemen ist allerdings deren nur mäßige Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit, sowohl in Form von Luftfeuchtigkeit als auch in Form von - gegebenenfalls zugesetztem - Wasser. Um auch bei Raumtemperatur eine hinreichende Härtungsgeschwindigkeit zu erreichen, ist daher der Zusatz eines Katalysators unbedingt erforderlich. Das ist vor allem deshalb problematisch, da die in der Regel als Katalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch bedenklich sind. Zudem enthalten die Zinnkatalysatoren oftmals auch noch Spuren hochtoxischer Tributylzinnderivate.

Besonders problematisch ist die geringe Reaktivität der alkoxysilanterminierten Polymersysteme, wenn Systeme erwünscht sind, die auch bei Raumtemperatur über eine hohe Härtungsgeschwindigkeit - z.B. Hautbildungszeiten < 15 min - verfügen. Mit den gängigen alkoxysilanterminierten Polymeren lassen sich derart reaktive Systeme - wenn überhaupt - nur mit sehr hohen Konzentrationen von Zinnkatalysatoren erreichen. Dies führt in der Regel zu Zinngehalten von über 1000 ppm.

Unter Hautbildungszeit ist dabei derjenige Zeitraum zu verstehen, der nach der Applikation der Polymerabmischung bis zur Bildung einer Haut vergeht. Dabei gilt die Hautbildung als abgeschlossen, sobald die Mischung bei einer Berührung - z.B. durch einen Laborspatel - nicht mehr am Spatel hängen bleibt und beim Entfernen des Spatels keinen Fadenzug mehr zeigt.

Ein weiterer entscheidender Nachteil der relativ geringen Reaktivität der herkömmlichen alkoxysilanterminierten Polymersysteme liegt in der Tatsache, daß man für die meisten Anwendungen lediglich methoxysilylterminierte, nicht aber

ethoxysilylterminierte Polymere verwenden kann. Dabei wären gerade die ethoxysilylterminierten Polymere besonders vorteilhaft, weil bei ihrer Aushärtung nicht Methanol sondern lediglich Ethanol als Spaltprodukt freigesetzt wird. Jedoch  
5 besitzen die ethoxysilylterminierten Polymere eine nochmals deutlich reduzierte Reaktivität, so daß mit ihnen bei Raumtemperatur keine für die meisten Anwendungen hinreichenden Hautbildungs- bzw. Durchhärtungsgeschwindigkeiten mehr erreicht werden können.

10 Deutlich günstiger sind hier Polymerabmischungen, die alkoxy-silanterminierte Polymere mit der Endgruppe (1) der allgemeinen Formel



enthalten, wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus  $-O-CO-N(R^3)-$ ,  
 $-N(R^3)-CO-O-$ ,  $-N(R^3)-CO-NH-$ ,  $-NH-CO-N(R^3)-$ ,  $-N(R^3)-CO-$   
20  $N(R^3)$ ,

$R^1$  einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

$R^2$  einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  
25 Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

$R^3$  Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl- oder Alkenylrest oder einen  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Arylrest und

a eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten.

30 Derartige silanterminierte Polymere, deren Silanterminierung nur durch eine Methyleneneinheit von einem benachbarten Heteroatom getrennt sind, zeichnen sich durch eine extrem hohe Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit aus. So lassen sich mit  
35 derartigen methylenespacerten Präpolymeren Abmischungen

herstellen, deren Hautbildungszeiten sogar in Abwesenheit von jeglichen Zinnkatalysatoren in der Größenordnung von nur wenigen Minuten liegt. Dabei kann es sich sowohl um methoxysilanterminierte als auch um die besonders vorteilhaften ethoxysilanterminierte Polymere handeln.

Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) sind dabei zum Teil schon beschrieben, z.B. in DE-A-18 12 562 oder DE-A-18 12 564. Nachteilig bei diesen Polymeren ist allerdings die Tatsache, daß zu ihrer Herstellung ausschließlich Aminoalkylsilane der allgemeinen Formel (2) eingesetzt wurden,



die als Reste  $\text{R}^3$  entweder Wasserstoff oder aber aliphatische und sterisch wenig anspruchsvolle Gruppen wie Cyclohexyl-, oder n-Butylreste besitzen.  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und a weisen dabei die oben genannten Bedeutungen auf.

Diese Verbindungen werden mit Isocyanat- oder aber mit Chlorameisensäure-terminierten Polymeren zu den entsprechenden alkoxy-silanterminierten Präpolymeren umgesetzt.

Zwar lassen sich auf diese Weise hochreaktive isocyanatfreie Polymermischungen herstellen - und zwar sowohl aus methoxysilylterminierten als auch aus ethoxysilylterminierten Polymeren -, jedoch sind diese hohen Reaktivitäten weder kontrollierbar, noch lassen sie sich für die jeweilige Anwendung bedarfsgerecht einstellen.

So werden bei Herstellungsverfahren entsprechend DE-A-18 12 562 oder DE-A-18 12 564 Polymere erhalten, die mit Hautbildungszeiten von  $\ll 5$  min über Reaktivitäten verfügen, die für viele Anwendungen deutlich zu hoch sind und auch nicht verringert oder gesteuert werden können. Diese Polymere lassen sich praktisch kaum noch handhaben und besitzen nur eine geringe Lagerstabilität. Zudem können derart reaktive Polymere

in der Regel nicht in gängigen Compoundierungen, vor allem nicht in füllstoffhaltigen Massen eingesetzt werden, da die hochreaktiven Polymere sofort mit der in nahezu jedem Füllstoff enthaltenen Restfeuchtigkeit und/oder mit reaktiven OH-Gruppen auf der Oberfläche des jeweiligen Füllstoffes reagieren. Dies führt in der Regel zu einem Verklumpen der Masse. Auch durch gängige Wasserfänger, wie z.B. Vinyltrimethoxysilan, lassen sich dabei keine Verbesserungen erzielen. So ist das Polymer deutlich reaktiver als der herkömmliche Wasserfänger, so daß letzterer seine Aufgabe, Wasserspuren noch vor einer Reaktion mit dem silanterminierten Polymer abzufangen, nicht erfüllen kann.

Nachteilig ist zudem, daß der Zusatz eines Härtungskatalysators, z.B. auch eines gängigen Zinnkatalysators wie Dibutylzinndilaurat, nicht zur Einstellung der Reaktivität eingesetzt werden kann, da sich die ohnehin schon extrem hohe Reaktivität der Prepolymere praktisch kaum noch steigern läßt. Dies macht es unmöglich, aus diesen Polymerabmischungen Massen herzustellen, die erst bei Bedarf - durch Zugabe eines Katalysators - aktivierbar sind.

In DE-A-21 55 258 und DE-A-21 55 259 wird vorgeschlagen, den Polymerabmischung zur Steigerung der Lagerstabilität zusätzlich Alkohole und Säureanhydride zuzugeben. Nachteilig an diesem Verfahren ist zum einen die drastische Steigerung der Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen, die bei einer Aushärtung der alkoxysilanterminierten Polymere verdampfen müssen. So müssen die in DE-A-21 55 258 und DE-A-21 55 259 beschriebenen Polymere mit bis zu 400 Gew.-% einer Lösung aus Alkoholen und anderen organischen Lösungsmitteln versetzt werden. Zum anderen führt der Zusatz von Säureanhydriden zu sauren Massen, die zahlreiche Untergründe angreifen können. Dadurch wird die Oberfläche des Untergrundes nachhaltig geschädigt, was zu einem weitgehenden Haftungsverlust der jeweiligen Masse auf dieser Oberfläche führt.

Zudem läßt durch diese Maßnahmen lediglich die Lagerbeständigkeit der resultierenden Massen nennenswert verbessern. So besitzen die in DE-A-21 55 258 und DE-A-21 55 259 beschriebenen Systeme bei 25 °C und ca. 60 %

5 Luftfeuchtigkeit nach wie vor Hautbildungszeiten von 1 - 15 min. Reaktionsträge und - zumindest kurzfristig - auch an der Luft beständige Massen, die erst durch die Zugabe eines geeigneten Katalysators aktiviert werden, lassen sich nach diesem Verfahren nicht erreichen.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Entwicklung alkoxysilanterminierter Polymerabmischungen, die bei Raumtemperatur lagerstabil und problemlos handhabbar sind, aber bei Bedarf jederzeit durch den Zusatz eines geeigneten

15 Katalysators zu hochreaktiven Massen aktiviert werden können.

20

Gegenstand der Erfindung sind Polymermassen (M), die alkoxysilanterminierte Polymere (P) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)



25

enthalten, in der A,  $R^1$ ,  $R^2$  und a die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, wobei

- a) die Polymermassen (M) bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit Hautbildungszeiten > 40 min aufweisen, und
  - b) die Hautbildungszeiten dieser Polymermassen (M) durch den Zusatz eines Katalysators (K) in Konzentrationen bis zu 3
- 30 Gew.-% auf < 20 min reduziert werden können.

35

Der Erfindung beruht auf der überraschenden Entdeckung, daß Polymerabmischungen, die alkoxysilanterminierte Polymere (P) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1) enthalten, nur dann hochreaktiv sind, wenn sie gleichzeitig sterisch ungehinderte Basen oder Säuren oder aromatische Aminhydrochloride enthalten. Jedoch reichen dabei bereits Spuren dieser Basen oder Säuren

für eine Aktivierung der alkoxysilanterminierten Polymere (P) aus. Da derartige Basen- oder Säurespuren in sämtlichen Polymeren enthalten sind, die nach Verfahren entsprechend des Standes der Technik hergestellt worden sind, waren die reaktionsträgen Polymermassen (M), die Polymer (P) enthalten, bislang völlig unbekannt. So enthalten die Polymerabmischungen, die entsprechend der Verfahren von DE-A-18 12 562, DE-A-18 12 564, DE-A-21 55 258 oder DE-A-21 55 259 hergestellt worden sind, stets noch Spuren von nicht umgesetzten Aminosilanen der allgemeinen Formel (2). Da es sich bei den eingesetzten Aminosilanen nur um Silane der allgemeinen Formel (2) handelt, bei denen  $R^3$  einen aliphatischen und sterisch wenig anspruchsvollen Rest darstellt, wirken diese Silane automatisch als basische Katalysatoren und führen somit zu Massen mit nicht mehr kontrollierbarer Härtungsgeschwindigkeit.

Die Polymermassen (M) können gegebenenfalls höchstens 100 ppm, vorzugsweise höchstens 50 ppm aktivierende Verbindungen (AV), die ausgewählt werden aus sterisch ungehinderten Basen, sterisch ungehinderten Säuren und aromatischen Aminhydrochloriden, bezogen auf die gesamte Masse der Polymermassen (M) enthalten. Vorzugsweise sind die Polymermassen (M) frei von aktivierenden Verbindungen (AV).

Unter aktivierenden Säuren und Basen (AV) werden dabei sämtliche Verbindungen mit einem  $pK_s$  bzw.  $pK_b < 7$  bevorzugt  $< 5$  verstanden, die in der Lage sind, ein Wasserstoffkation an einen Reaktionspartner abzugeben bzw. von ihm aufzunehmen. Beispiele für sterisch ungehinderte Basen sind sämtliche primären und sekundären Amine.

Bevorzugt sind Polymermassen (M), die bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit Hautbildungszeiten  $> 1$  h aufweisen. Besonders bevorzugt werden Polymermassen (M), die bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit Hautbildungszeiten  $> 2$  h aufweisen.

Zur Aktivierung, d.h. zur Reduzierung der Hautbildungszeiten der Polymermassen (M) können als Katalysatoren (K) sämtliche Säuren, Basen, organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen dienen. Bevorzugt werden dabei  
5 organische Säuren oder Basen verwendet, besonders bevorzugt werden organische Amine eingesetzt. Die Konzentrationen der eingesetzten Katalysatoren liegt bevorzugt bei < 2 %, besonders bevorzugt bei < 1 %, jeweils bezogen auf die Polymermassen (M).

10 Als Reste  $R^1$  werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt. Bei den Resten  $R^2$  handelt es sich bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen und als Reste  $R^3$  werden Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl- und Phenylreste bevorzugt.

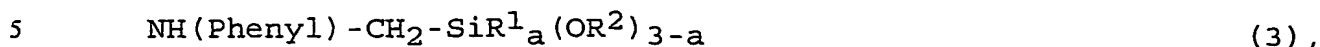
15 Die Hauptketten der alkoxy-silan-terminierten Polymere (P) können verzweigt oder unverzweigt sein. Die mittleren Kettenlängen können beliebig entsprechend der jeweils gewünschten Eigenschaften sowohl der unvernetzten Mischung als auch der  
20 ausgehärteten Masse angepaßt werden. Sie können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise sind dies Polysiloxane, Polysiloxan-Urea/Urethan-Copolymere, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyether, Polyester, Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate, Polystyrole,  
25 Polyamide, Polyvinylester oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefin-copolymere oder Styrol-Butadien-copolymere. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen oder Kombinationen aus Polymeren (P) mit verschiedenen Hauptketten eingesetzt werden.

30 Die Herstellung der Polymere (P) erfolgt bevorzugt durch ein Verfahren, das die Anwesenheit von aktivierenden Verbindungen (AV) in der fertigen Polymermasse (M) sicher ausschließt.

35 Vorzugsweise wird zur Herstellung der Polymermassen (M) ein Aminosilan (A1) der allgemeinen Formel (2) eingesetzt, bei dem



es sich bei  $R^3$  um einen  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Arylrest handelt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Aminosilan (A1) um ein Silan der allgemeinen Formel (3)



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $a$  dabei die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

10 Dieses Aminosilan wird bevorzugt mit einem NCO-terminierten Präpolymer (A2) umgesetzt, wobei die molare Menge des eingesetzten Silans (A1) weitgehend der Zahl der NCO-Einheiten des Präpolymers (A2) entspricht, so daß NCO-frei Polymere erhalten werden.

15 Als aromatische Amine besitzen die Silane (A1) in der Regel  $pK_s$ -Werte  $> 9$ , auf jeden Fall aber  $pK_s$ -Werte  $> 7$  und sind somit nicht mehr hinreichend basisch, um die Silankondensation zu katalysieren. Anders als die aliphatischen Aminosilane führen  
20 im Polymer (P) verbleibende Spuren des aromatischen Silans (A1) daher nicht zu einer Aktivierung der fertigen hinreichend reaktionsträgen Polymerabmischungen (M).

Ist dabei das isocyanatterminierte Präpolymer (A2) aus einem  
25 oder mehreren Polyolen (A21) sowie Di- und/oder Polyisocyanaten (A22) aufgebaut, so ist es nicht unbedingt erforderlich, daß aus diesen Bausteinen (A21, A22) zunächst das Präpolymer (A2) hergestellt wird, welches anschließend mit dem Silan (A1) zum fertigen Polymer (P) umgesetzt wird. So ist hier auch eine  
30 Umkehrung der Reaktionsschritte möglich, bei die Di- und/oder Polyisocyanate (A22) zunächst mit dem Silan (A1) umgesetzt werden, und die dabei erhaltenen Verbindungen erst anschließend mit der Polyolkomponente (A21) zum fertigen Polymer (P) umgesetzt werden.

35 Es wurde weiterhin gefunden, daß beim Einsatz der aromatischen Aminosilane (A1) deren Verunreinigung durch Hydrochloride

aromatischer Amine problematisch ist. Dabei kann es sich sowohl um die Hydrochloride der Silane (A1) selbst handeln oder auch um Hydrochloride derjenigen aromatischen Amine, die bei der Synthese der Silane (A1) als Edukte eingesetzt worden sind.

- 5 Dies gilt insbesondere für Silane (A1) der allgemeinen Formel (3), welche sich beispielsweise aus Anilin und Chlorsilanen der allgemeinen Formel (4)



10

herstellen lassen, wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $a$  dabei die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

- Das dabei als Nebenprodukt entstehende Aniliniumhydrochlorid  
15 läßt sich auf Grund seines sehr niedrigen Siedepunkts von lediglich 245 °C destillativ nur schlecht vom Produkt abtrennen und tritt daher nahezu immer - in Größenordnungen von mindestens 20-100 ppm - als Verunreinigung der Silane der allgemeinen Formel (3) auf.

20

- Dabei sind aromatische Aminhydrochloride auf Grund ihrer - verglichen mit nicht aromatischen Aminen - hohen Säurestärke sehr gute Katalysatoren für die Silankondensation. Somit führen bereits kleinste Spuren derartiger Hydrochloride in den  
25 Polymermassen (M) sofort zu Massen mit einer extrem hohen, nicht mehr kontrollierbaren Reaktivität.

- Daher wird eine Ausführungsform der Erfindung besonders bevorzugt, bei der ein aromatisches Aminhydrochlorid,  
30 insbesondere ein Hydrochlorid von Aminoalkylsilanen der allgemeinen Formel (2) anwesend ist, in der  $\text{R}^3$  einen  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Arylrest bedeutet, wobei zusätzlich ein sterisch gehindertes aliphatisches Amin, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,001 - 3 Gew.-%, bezogen auf die Polymermasse (M),  
35 anwesend ist, welches das aromatische Aminhydrochlorid neutralisiert.

Diese Ausführungsform ist bedeutsam, wenn die alkoxyasilanterminierten Polymere (P) unter Einsatz von Aminosilanen der allgemeinen Formel (2), in der  $R^3$  einen  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Arylrest bedeutet, hergestellt werden, wobei während

5 oder nach der Polymersynthese zusätzlich ein sterisch gehindertes aliphatisches Amin, in Konzentrationen von 0,001 - 3 Gew.-% zugesetzt wird. Bei dem sterisch gehinderten aliphatischen Amin handelt es sich bevorzugt ein tertiäres aliphatisches Amin, besonders bevorzugt um ein N-alkyliertes

10 Morpholinderivat. Dieses Amin dient dabei der Neutralisation, d.h. der Deaktivierung, des katalytisch wirksamen, sauren aromatischen Aminhydrochlorides, mit welchem das eingesetzte aromatische Aminosilan verunreinigt war. Auf Grund der sterischen Abschirmung des basischen Stickstoffatoms kann das

15 zugesetzte sterisch gehinderte Amin dabei nicht selbst als Katalysator wirken. Im Falle des Zusatzes eines Morpholinderivates mit tertiärem Stickstoffatom verhindert neben der sterischen Hinderung am Stickstoffatom zudem auch noch die - im Vergleich zu herkömmlichen aliphatischen Aminen -

20 geringe Basenstärke, daß das Morpholinderivat selbst als Katalysator wirkt. Man erhält eine Polymermasse (M) enthaltend silanterminierte Polymere (P), deren Hautbildungszeit bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit > 40 min.

25 Ein besonders bevorzugtes Beispiel für ein geeignetes sterisch gehindertes Amin ist dabei 2,2'-Dimorpholinodiethylether.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die alkoxyasilanterminierten Polymere (P) unter

30 Einsatz von Aminosilanen der allgemeinen Formel (2), in der  $R^3$  einen  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Arylrest bedeutet, so hergestellt daß die eingesetzten Aminosilane über einen Halogengehalt, insbesondere Chloridgehalt < 20 ppm, bevorzugt < 1 ppm und besonders bevorzugt < 0,1 ppm verfügen.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Herstellung der Polymere (P) in den Polymermassen (M) ein Isocyanatosilan (B1) der allgemeinen Formel (5)



eingesetzt, in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $a$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

10 Das Isocyanatosilan (B1) wird mit einem OH- oder NH-terminierten Präpolymer (B2) umgesetzt. Dabei ist die eingesetzte molare Menge des Silans (B1) kleiner oder aber genauso groß wie die molare Anzahl der OH/NH-Gruppen, so daß NCO-freie Polymere erhalten werden.

15 Ist dabei das OH-terminierte Präpolymer (B2) aus einem oder mehreren Polyolen (B21) sowie Di- und/oder Polyisocyanaten (B22) aufgebaut, so ist es nicht unbedingt erforderlich, daß aus diesen Bausteinen (B21, B22) zunächst das Präpolymer (B2)  
20 hergestellt wird, welches anschließend mit dem Silan (B1) zum fertigen Polymer (P) umgesetzt wird. So ist hier auch eine Umkehrung der Reaktionsschritte möglich, bei der die Polyole (B21) zunächst mit dem Isocyanatosilan (B1) umgesetzt werden, und die dabei erhaltenen Verbindungen erst anschließend mit dem  
25 Di- oder Polyisocyanat (B22) zum fertigen Polymer (P) umgesetzt werden.

Bei dieser bevorzugten Ausführung der Erfindung werden bei der Herstellung der Polymere (P) keinerlei basische Verbindungen  
30 eingesetzt. Die resultierenden Massen sind somit reaktionsträge und werden erst durch die Zugabe eines Katalysators (K) aktiviert.

Bei einem besonders bevorzugten Verfahren werden dabei die  
35 Polymere (P) aus Isocyanatosilanen (B1) und OH-Präpolymeren (B2) in Gegenwart von sehr kleinen Konzentrationen eines Zinnkatalysators, vorzugsweise einer organischen Zinnverbindung

hergestellt. Beispiele für Zinnkatalysatoren sind Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctanoat. Bevorzugt wird dabei Dibutylzinndilaurat  
5 eingesetzt. Die Konzentrationen der eingesetzten Zinnkatalysatoren werden dabei bevorzugt so gewählt, daß der Zinngehalt in der resultierenden Masse < 200 ppm, bevorzugt < 100 ppm und besonders bevorzugt < 50 ppm ist.

- 10 Dem Einsatz eines Zinnkatalysators bei der Synthese der Polymere (P) liegt die überraschende Entdeckung zugrunde, daß Zinnkatalysatoren die Härtungsreaktion der Polymeren (P) nicht bzw. nur sehr schlecht katalysieren. Dieser Befund ist vor allem deshalb so auffällig, da Zinnverbindungen bei  
15 herkömmlichen silanterminierten Polymeren, deren Silanterminierungen nicht der allgemeinen Formel (1) entsprechen, besonders leistungsfähige Katalysatoren darstellen. Die Polymeren (P) hingegen sind auch noch in der Gegenwart der angegebenen Zinnkatalysatorkonzentrationen  
20 hinlänglich reaktionsträge und werden erst durch den Zusatz eines geeigneten basischen Katalysators (K) aktiviert.

- Bevorzugte Bausteine (A21, A22, B21, B22, C21, C22) zur Herstellung der Polymere (P) sind neben den Silanen (A1, B1,  
25 C1) OH-terminierte Polyole, monomere Alkohole/Amine mit mindestens 2 OH/NH-Funktionen und/oder hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polydiorganosiloxane sowie Di- oder Polyisocyanate.

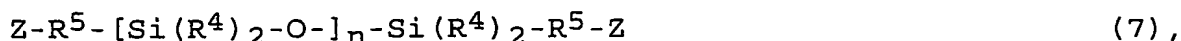
- 30 Bei der Herstellung des Polymeren (P) werden die Konzentrationen aller an sämtlichen Reaktionsschritten beteiligter Isocyanatgruppen und aller isocyanatreaktiver Gruppen sowie die Reaktionsbedingungen bevorzugt so gewählt, daß im Laufe der Polymersynthese sämtliche Isocyanatgruppen  
35 abreagieren. Das fertige Polymer (P) ist somit isocyanatfrei.

Als Polyole für die Herstellung der Polymere (P) eignen sich besonders aromatische und aliphatische Polyesterpolyole und

Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Prinzipiell können aber sämtliche polymeren, oligomeren oder auch monomeren Alkohole mit zwei oder mehr OH-Funktionen eingesetzt werden.

5

Als hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polysiloxane werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (7)



10

eingesetzt, in der

$R^4$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methylrest,

$R^5$  einen zweiwertigen verzweigten oder unverzweigten

15 Kohlenwasserstoffrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Trimethylenrest,

$n$  eine Zahl von 1 bis 3000, bevorzugt eine Zahl von 10 bis 1000 und

$Z$  eine OH-, SH- oder eine  $NHR^3$ -Gruppe bedeuten.

20

Beispiele für gebräuchliche Diisocyanate sind Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen, Tolylendiisocyanat (TDI) in Form seiner verschie-  
25 denen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophoron-diisocyanat (IPDI) oder auch von Hexamethylendiisocyanat (HDI). Beispiele für Polyisocyanate sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocyanat oder Biuret-triisocyanate.

30 Bevorzugte Katalysatoren (K) zur Aktivierung der erfindungsgemäßen Polymerabmischungen stellen organische Aminoverbindungen dar. Dabei kann es sich um primäre, sekundäre oder auch tertiäre Amine handeln. Über das Ausmaß der sterischen Abschirmung am Stickstoffatom läßt sich dabei die  
35 katalytische Wirksamkeit des Katalysators (K) steuern. Beim Einsatz von sterisch ungehinderten Aminen, z.B. von primären

Aminen, lassen sich Polymermassen (M), enthaltend das Polymer (P) herstellen, die über Hautbildungszeiten < 15 min, bevorzugt < 5 min verfügen.

- 5 Dabei wird der Katalysator (K) bei Compoundierungen bevorzugt so spät wie möglich zugesetzt. So werden Probleme sowohl mit zu geringen Lagerbeständigkeiten als auch mit einer deutlich erschweren Handhabbarkeit der Polymermasse (M) vermieden. Nach der Aktivierung durch die Zugabe des Katalysators (K) kann das
- 10 fertige Compound direkt in Kartuschen, Dosen, Tuben etc. abgefüllt werden. Diese Behältnisse sind in der Regel gasdicht, so daß hier eine hohe Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit zu keinen Problemen mehr führt.
- 15 Dabei können nahezu alle aliphatischen Amine als Katalysatoren (K) eingesetzt werden. Beispiele für katalytisch wirksame Amine sind Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methyllamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, 1,5-
- 20 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en etc. Diese Katalysatoren werden bevorzugt in Konzentrationen von 0,01-10 Gew.-% eingesetzt. Die verschiedenen Katalysatoren können sowohl in reiner Form als auch als Mischungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden. Durch Typ und
- 25 Konzentration der zugesetzten Katalysatoren läßt sich die Härtungsgeschwindigkeit bedarfsgerecht einstellen.

In einer weiterhin besonders bevorzugt Ausführungsform werden Verbindungen der allgemeinen Formel (8) als Katalysatoren (K)

30 verwendet,



wobei

- 35  $R^6$  einen zweiwertigen, verzweigten oder unverzweigte Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

gegebenenfalls unterbrochen von Sauerstoff oder  $N(R^3)$ -Gruppen bedeutet,

$R^7$  und  $R^8$  Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1-20 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei der Alkylrest auch noch durch Halogenatome, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Monoalkylaminogruppen, Dialkylaminogruppen oder Alkoxygruppen substituiert sein kann und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und a die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Polymermassen (M) können als weitere Komponenten an sich bekannte Hilfsstoffe, wie Füllstoffe, Wasserfänger, Reaktivverdünner, Haftvermittler, Weichmacher, Thixotropiermittel, Lichtschutzmittel, Fungizide, Flammenschutzmittel, Pigmente etc. enthalten, wie sie für den Einsatz in sämtlichen herkömmlichen alkoxyvernetzenden ein- und zweikomponentigen Massen bekannt sind. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der unvernetzten Polymermassen (M) als auch der ausgehärteten Massen sind derartige Zusätze in der Regel unverzichtbar.

Für die Polymermassen (M) existieren zahllose verschiedene Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Montageschäume, Oberflächenbeschichtungen sowie auch zur Herstellung von Formteilen.

Dabei sind sie für zahllose unterschiedliche Untergründe wie z.B. mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik etc. geeignet.

Die Polymermassen (M) können dabei sowohl in reiner Form als auch in Form von Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen zum Einsatz kommen.



Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

- 5 Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiele:

10

**Herstellung von Isocyanatomethyl-trimethoxysilan**

Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan wird in ein Quarz-Pyrolyserohr, das mit Quarzwolle gefüllt ist, im Argon-Gasstrom eingepumpt. Die Temperatur im Pyrolyserohr beträgt zwischen 420  
15 und 470 °C. Das Rohprodukt wird am Ende der beheizten Strecke mit Hilfe eines Kühlers auskondensiert und gesammelt. Die gelblich - braune Flüssigkeit wird durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 88-90 °C (82 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit  
20 über, während im Sumpf das nicht umgesetzte Carbamat reisoliert werden kann. Dieses wird der Pyrolyse direkt wieder zugeführt.

Nach dem analogen Verfahren wird das weiterhin beschriebene Isocyanatomethyl-methyldimethoxysilan hergestellt.

25

**Herstellung von N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan:**

537 g (5,77 mol) Anilin werden in einem Laborreaktor komplett vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisiert. Man  
heizt auf eine Temperatur von 115 °C auf und tropft 328 g  
30 (1,92 mol) Chlormethyl-trimethoxysilan über 1,5 h zu und rührt für weitere 30 Minuten bei 125 - 130 °C nach. Nach einer Zugabe von ca. 150 g des Silans fällt vermehrt Anilinhydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut  
rührbar.

35

Überschüssig eingesetztes Anilin (ca. 180 g) wird bei gutem Vakuum (62 °C bei 7 mbar) entfernt. Anschließend gibt man bei

ca. 50 °C 350 ml Toluol zu und rührt die Suspension für 30 min bei 10 °C, um Anilinhydrochlorid zu kristallisieren. Dieses wird anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel Toluol wird im Teilvakuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird  
5 destillativ gereinigt (89-91°C bei 0,16 mbar)

Es wird eine Ausbeute von 331,2g, d.h. 75,9% der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 96,5 %. Das Produkt enthält etwa 3,5 % N,N-bis-[trimethoxysilylmethyl]-phenylamin  
10 als Verunreinigung. Das erhaltene Produkt besitzt einen Chloridgehalt von etwa 100 ppm.

#### Beispiel 1a

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren  
15 Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 5,5 g (25 mmol) Isophoron-diisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene OH-terminierte Polyurethanpräpolymer wird danach auf 60 °C abgekühlt und mit 9,8 g (110 mmol) Isocyanatomethyl-  
20 trimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr vorhanden ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 85 Pas bei 20 °C.

Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem  
25 Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 95 g Diisoundecylphthalat, 20,0 g Vinyltrimethoxysilan und 430 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 500 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die so erhaltene Paste zeigt eine Hautbildungszeit  
30 von über 1 h (23 °C, 50 % rh). Durch Zusatz von weiteren 20,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als Katalysator beträgt die Hautbildungszeit an der Luft etwa 5 min (23 °C, 50 % rh).

#### 35 Beispiel 1b

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 5,5 g (25 mmol) Isophoron-

diisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene OH-terminierte PolyurethanPräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 8,9 g (55 mmol) Isocyanatomethyl-methyldimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 77 Pas bei 20°C.

Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 95 g

- 10 Diisoundecylphthalat, 20,0 g Vinyltrimethoxysilan und 430 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 500 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die so erhaltene Paste zeigt eine Hautbildungszeit von über 3 h (23 °C, 50 % rh). Durch Zusatz von weiteren 20,0 g
- 15 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als Katalysator beträgt die Hautbildungszeit an der Luft etwa 15 min (23 °C, 50 % rh).

#### Beispiel 2

- 20 500 g (11,1 mmol)  $\alpha,\omega$ -(3-Aminopropyl)-polydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von 45 000 g/mol werden in einem beheizbaren mit Vakuumpumpe versehenen Laborplanetenmischer auf 80 °C erwärmt und 0,5 h im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden 3,9 g (22,2 mmol) Isocyanato-
- 25 methyl-trimethoxysilan bei 80 °C zugegeben und weiter eine Stunde gerührt. Mittels IR-Spektroskopie wird die vollständige Umsetzung des Silans anhand der NCO-Bande verfolgt.
- Das erhaltene silanterminierte Polymer wird unter Rührung auf 25 °C abgekühlt und mit 230,0 g eines trimethylsilyl-
- 30 terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 20,0 g Vinyltrimethoxysilan, 85,0 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die so erhaltene Paste zeigt eine Hautbildungszeit von über 2 h (23 °C, 50 % rh). Durch
- 35 Zusatz von weiteren 8,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als Katalysator beträgt die Hautbildungszeit an der Luft unter 5 min (23 °C, 50 % rh).

**Beispiel 3**

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 19,5 g (110 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr vorhanden ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 8,5 Pas.

Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 13,0 g Vinyltrimethoxysilan und 195 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 500 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die so erhaltene Paste zeigt eine Hautbildungszeit von über 2 h (23 °C, 50 % rh). Durch Zusatz von weiteren 13,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als Katalysator beträgt die Hautbildungszeit an der Luft unter 5 min (23 °C, 50 % rh).

**Beispiel 4**

Ein nach Beispiel 3 hergestelltes Polymer wird mit jeweils 0,5 % einer basischen Verbindung (siehe Tabelle 1) versetzt und die Hautbildungszeit bei 23 °C, 50 % rh bestimmt.

**Tabelle 1**

Amin	Ohne	DBU <sup>(1)</sup>	Cyclohexyl-amin	Dibutyl-amin
Hautbildungszeit	> 3 h	< 1 min	2 min	7 min
Amin	Diethyl-amin	Aminosilan <sup>(2)</sup>	DMAP <sup>(3)</sup>	Triethyl-amin
Hautbildungszeit	8 min	5 min	22 min	90 min

<sup>(1)</sup> DBU: 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en

<sup>(2)</sup> Aminosilan: 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan

<sup>(3)</sup> 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin

**Beispiel 5**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 30 g (70,6 mmol) eines Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol vorgelegt und durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 °C im Membranpumpenvakuum entwässert. Anschließend wird auf ca. 50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur werden unter Stickstoff 24,6 g (141,2 mmol) Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) so zugegeben, daß die Temperatur dabei nicht auf über 80 °C steigt. Nach Beendigung der Zugabe wird für 15 min bei 80 °C gerührt.

Man kühlt auf etwa 50 °C ab und gibt 5 ml Vinyltrimethoxysilan als Reaktivverdünner hinzu. Es werden 0,12 g 2,2-Dimorpholinodiethylether (Jeffcat® DMDLS der Fa. Huntsman) als Säurefänger zugegeben. Damit werden die im N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan enthaltenen sauren Anilinhydrochloridderivate neutralisiert. Danach tropft man 32,1 g (141,2 mmol) N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan (Chloridgehalt ca. 100 ppm) hinzu und rührt anschließend für 60 min bei 80 °C. In der resultierenden Präpolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält eine klare, durchsichtige Präpolymermischung, die sich bei 50 °C mit einer Viskosität von ca. 15 Pas problemlos gießen läßt.

Die erhaltene Mischung ist mit Hautbildungszeiten von > 2 h (23 °C, 50 % rh) relativ reaktionsträge. Sie läßt sich problemlos handhaben, abfüllen und/oder mit weiteren Komponenten compoundieren. Zudem ist sie in geschlossenen Gefäßen mindestens 6 Monate lagerstabil.

Die Aktivierung dieser Präpolymermischung ist durch Zugabe beispielsweise von 0,5 Gew.-% Aminopropyl-trimethoxysilan oder 0,5 Gew.-% 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en zu jedem gewünschten Zeitpunkt möglich. Mit diesen sehr wirksamen Katalysatoren werden Hautbildungszeiten von ca. 1 min (23 °C, 50 % rh) erreicht. Des weiteren können zur Aktivierung der

reaktionsträgen Präpolymermischungen auch sterisch stärker gehinderte Amine eingesetzt werden, um die jeweils gewünschte Reaktivität einzustellen. So können beispielsweise mit sekundären Aminen wie Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan (Zusatz von 0,5 Gew.-%) Hautbildungszeiten von ca. 10 min (23 °C, 50 % rh) erreicht werden, während tertiäre Amine wie Diethylaminomethyl-trimethoxysilan (Zusatz von 1 Gew.-%) oder Bis(2-dimethylaminoethyl-)ether (Zusatz von 1 Gew.-%) zu Hautbildungszeiten von 20-30 min (23 °C, 50 % rh) führen.

10

#### Vergleichsbeispiel 1

Es wird ebenso vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings wird dabei auf die Zugabe von 2,2-Dimorpholinodiethylether verzichtet.

15 Dabei erhält man ebenfalls eine klare, durchsichtige Präpolymermischung, die bei 50 °C über eine Viskosität von ca. 18 Pas verfügt. Allerdings ist diese Präpolymermischung mit einer Hautbildungszeit von < 1 min (23 °C, 50 % rh) extrem reaktiv. Sie lässt sich nur noch unter Schutzgas handhaben, 20 abfüllen oder mit weiteren Komponenten compoundieren. Sie ist nur in gasdichten Behältnissen lagerstabil. Das Öffnen dieses Behältnisses führt sofort zu einer Hautbildung.

Durch Zugabe von Katalysatoren lässt sich die Reaktivität dieser 25 ohnehin hochreaktiven Präpolymermischung nicht mehr erkennbar steigern.

## Patentansprüche

1. Polymermassen (M), die alkoxyasilanterminierte Polymere (P) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)



enthalten, wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-O-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-NH-, -NH-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-N(R<sup>3</sup>),

R<sup>1</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest und

a eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten, wobei

a) die Polymermassen (M) bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit Hautbildungszeiten > 40 min aufweisen, und

b) die Hautbildungszeiten dieser Polymermassen (M) durch den Zusatz eines Katalysators (K) in Konzentrationen bis zu 3

Gew.-% auf < 20 min reduziert werden können.

2. Polymermassen (M) nach Anspruch 1, welche höchstens 100 ppm aktivierende Verbindungen (AV), die ausgewählt werden aus sterisch ungehinderten Basen, sterisch ungehinderten Säuren und aromatischen Aminhydrochloriden, bezogen auf die gesamte Masse der Polymermassen (M) enthalten.

3. Polymermassen (M) nach Anspruch 1, welche frei sind von aktivierende Verbindungen (AV), die ausgewählt werden aus sterisch ungehinderten Basen, sterisch ungehinderten Säuren und aromatischen Aminhydrochloriden.

4. Polymermassen (M) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Polymere (P) durch Einsatz eines Aminosilans (A1) der allgemeinen Formel (2)



erhalten werden, wobei

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $a$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen und

$\text{R}^3$  einen  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Arylrest bedeutet.

5. Polymermassen (M) nach Anspruch 4, bei der die eingesetzten Aminosilane (A1) über einen Chloridgehalt <20 ppm verfügen.

6. Polymermasse (M) nach Anspruch 4, bei der die eingesetzten Aminosilane (A1) frei von Anilinhydrochloridderivaten sind.

7. Polymermassen (M) nach Anspruch 4 bis 6, die zusätzlich noch 0,001 - 3 Gew.-% eines sterisch gehinderten aliphatischenamins enthalten.

8. Polymermassen (M) nach Anspruch 7, bei denen das sterisch gehinderte aliphatische Amin ein N-alkyliertes Morpholinderivat ist.



9. Polymermassen (M) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Polymere (P) durch Einsatz eines Isocyanatosilans (B1) der allgemeinen Formel (5)



erhalten werden, wobei

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $a$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

10

10. Polymermassen (M) nach Anspruch 1 bis 9, bei denen die Katalysatoren (K) ausgewählt werden aus Säuren, Basen und organischen Metallverbindungen.

- 15 11. Polymermassen (M) nach Anspruch 1 bis 10, bei denen die Katalysatoren (K) organische Aminoverbindungen sind.

12. Polymermassen (M) nach Anspruch 1 bis 11, bei denen die Katalysatoren (K) Verbindungen der allgemeinen Formel (8)

20



sind, wobei

$\text{R}^6$  einen zweiwertigen, verzweigten oder unverzweigte

25

Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls unterbrochen von Sauerstoff oder  $\text{N}(\text{R}^3)$ -Gruppen bedeutet,

$\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten

Alkylrest mit 1-20 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei der

30

Alkylrest auch noch durch Halogenatome, Hydroxylgruppen,

Aminogruppen, Monoalkylaminogruppen, Dialkylaminogruppen oder Alkoxygruppen substituiert sein kann und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und a die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

13. Verfahren zur Reduzierung der Hautbildungszeiten der Polymermassen (M) gemäss Anspruch 1 bis 12, bei dem den Polymermassen (M) Katalysatoren (K) zugesetzt werden, die ausgewählt werden aus Säuren, Basen und organischen Metallverbindungen.

10

14. Verwendung der Polymermassen (M) gemäß Anspruch 1 bis 12 im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Montageschäume, Oberflächenbeschichtungen sowie zur Herstellung von Formteilen.

15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08782

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G18/10 C08G18/83 C08G18/71 C08G65/336		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 118 290 A (SCHWABE PETER ET AL) 2 June 1992 (1992-06-02) column 2, line 4-48	1
X	US 3 676 478 A (OERTEL GUNTER ET AL) 11 July 1972 (1972-07-11) claim 1	1
X	US 5 554 709 A (EMMERLING WINFRIED ET AL) 10 September 1996 (1996-09-10) column 5, line 30 -column 6, line 26; claims 1,9	1
X	DE 21 55 258 A (BAYER AG) 10 May 1973 (1973-05-10) claim 1	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  8 December 2003		Date of mailing of the international search report  18/12/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Von Kuzenko, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08782

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5118290	A	02-06-1992	DE 3636974 A1	05-05-1988
			AT 97925 T	15-12-1993
			CA 1327368 C	01-03-1994
			DE 3788340 D1	13-01-1994
			EP 0269819 A2	08-06-1988
			ES 2046982 T3	16-02-1994
			JP 2544407 B2	16-10-1996
			JP 63112614 A	17-05-1988
US 3676478	A	11-07-1972	DE 1812562 A1	18-06-1970
			FR 2025247 A5	04-09-1970
			GB 1239677 A	21-07-1971
US 5554709	A	10-09-1996	DE 4029505 A1	19-03-1992
			AT 113621 T	15-11-1994
			BR 9106858 A	06-07-1993
			DE 59103444 D1	08-12-1994
			DK 549626 T3	18-04-1995
			WO 9205212 A1	02-04-1992
			EP 0549626 A1	07-07-1993
			ES 2063523 T3	01-01-1995
			JP 6500585 T	20-01-1994
			MX 9101128 A1	04-05-1992
DE 2155258	A	10-05-1973	DE 2155258 A1	10-05-1973
			BE 790976 A1	07-05-1973
			ES 408251 A1	16-11-1975
			FR 2158561 A1	15-06-1973
			GB 1382090 A	29-01-1975
			IT 975628 B	10-08-1974
			JP 48055292 A	03-08-1973
			NL 7214916 A	08-05-1973
			US 3895043 A	15-07-1975

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/08782

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/10 C08G18/83 C08G18/71 C08G65/336

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 118 290 A (SCHWABE PETER ET AL) 2. Juni 1992 (1992-06-02) Spalte 2, Zeile 4-48	1
X	US 3 676 478 A (OERTEL GUNTER ET AL) 11. Juli 1972 (1972-07-11) Anspruch 1	1
X	US 5 554 709 A (EMMERLING WINFRIED ET AL) 10. September 1996 (1996-09-10) Spalte 5, Zeile 30 - Spalte 6, Zeile 26; Ansprüche 1,9	1
X	DE 21 55 258 A (BAYER AG) 10. Mai 1973 (1973-05-10) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Kuzenko, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentsymbol

PCT/EP 03/08782

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5118290 A	02-06-1992	DE 3636974 A1	05-05-1988
		AT 97925 T	15-12-1993
		CA 1327368 C	01-03-1994
		DE 3788340 D1	13-01-1994
		EP 0269819 A2	08-06-1988
		ES 2046982 T3	16-02-1994
		JP 2544407 B2	16-10-1996
		JP 63112614 A	17-05-1988
US 3676478 A	11-07-1972	DE 1812562 A1	18-06-1970
		FR 2025247 A5	04-09-1970
		GB 1239677 A	21-07-1971
US 5554709 A	10-09-1996	DE 4029505 A1	19-03-1992
		AT 113621 T	15-11-1994
		BR 9106858 A	06-07-1993
		DE 59103444 D1	08-12-1994
		DK 549626 T3	18-04-1995
		WO 9205212 A1	02-04-1992
		EP 0549626 A1	07-07-1993
		ES 2063523 T3	01-01-1995
		JP 6500585 T	20-01-1994
		MX 9101128 A1	04-05-1992
DE 2155258 A	10-05-1973	DE 2155258 A1	10-05-1973
		BE 790976 A1	07-05-1973
		ES 408251 A1	16-11-1975
		FR 2158561 A1	15-06-1973
		GB 1382090 A	29-01-1975
		IT 975628 B	10-08-1974
		JP 48055292 A	03-08-1973
		NL 7214916 A	08-05-1973
		US 3895043 A	15-07-1975

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**